

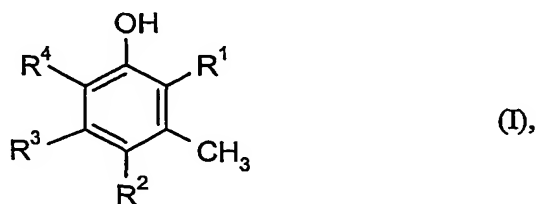
Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.

Bei der Halogenierung von meta-Kresol werden häufig wegen nicht 100 %iger Stufen- und IsomerenSelektivität auch technisch und wirtschaftlich uninteressante Halogenierungsprodukte erhalten. So entstehen bei der Herstellung von para-Chlor-meta-Kresol durch Umsetzung von meta-Kresol mit Sulfurylchlorid neben dem gewünschten Produkt auch beträchtliche Mengen (ca. 15%) an unerwünschten Nebenprodukten wie z.B. 2-Chlor-meta-Kresol und 6-Chlor-meta-Kresol. Derzeit ist es üblich, bei der technischen Herstellung von para-Chlor-meta-Kresol die unerwünschten Nebenprodukte abzutrennen und zu verbrennen. Damit geht ein nicht unerheblicher Anteil an kostbarem Ausgangsprodukt in Form von unerwünschten Nebenprodukten verloren. Es bestand daher Bedarf nach einem Verfahren welches es ermöglicht, die Nebenprodukte wieder in den Herstellungsprozess zurückzuführen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass halogenierte meta-Kresole durch Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von speziellen Katalysatoren hydrodehalogeniert werden können, ohne dass es zu Nebenreaktionen an der OH- bzw. CH₃- Gruppe des Aromaten kommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen der Formel (I)



worin die Reste R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Halogen stehen, jedoch mindestens einer dieser Reste für Halogen steht,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C zusammen mit Wasserstoff mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der hergestellt worden ist durch Aufbringen von einem oder mehreren Salzen von Palladium und/oder Platin und gegebenenfalls eines Kupfersalzes auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.

Soweit in Formel (I) R¹ bis R⁴ für Halogen stehen, kann es sich beispielsweise um Chlor, Brom oder Iod handeln. Vorzugsweise handelt es sich um Chlor. Als Einsatzmaterialien in das erfindungs-

gemäße Verfahren kommen insbesondere 2-Chlor-m-Kresol, 6-Chlor-m-Kresol sowie die dichlorierten 2,4- und 4,6- Dichlor-m-Kresole in Frage. Vorzugsweise werden Gemische verschiedener halogener meta-Kresole der Formel (I), wie sie bei der Herstellung von Chlor-m-Kresol anfallen, eingesetzt. Vorzugsweise dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrodechlorierung von
5 falschchlorierten m-Kresolen, die sich im Aufbereitungsverfahren der para-Chlor-m-Kresol-Produktion durch Destillation abtrennen lassen. Aufgrund der verschiedenen Siedepunkte lassen sich zunächst die mono-chlorierten 2- und 6-Chlor-kresole destillativ als Leichtsieder entfernen. In einer weiteren Destillation, bzw. im nächsten Schritt einer Batchdestillation, werden dann die dichlorierten Kresole von para-Chlor-m-Kresol ebenfalls als Leichtsieder vor 4-Chlor-m-Kresol
10 abdestilliert.

Bevorzugte Temperaturen für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche im Bereich 150 bis 250°C.

Wasserstoff kann im erfindungsgemäßen Verfahren in üblichen Qualitäten verwendet werden. Pro Mol Halogen im eingesetzten halogenierten meta-Kresol (I) kann man beispielsweise 0,5 bis 50 Mol
15 Wasserstoff einsetzen. Vorzugsweise liegt diese Menge bei 1 bis 30 Mol.

Man kann den Wasserstoff auch im Gemisch mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, einsetzen. Der Wasserstoffgehalt solcher Gemische kann beispielsweise von 10 bis 50 Vol.-% betragen. Beim Einsatz von Wasserstoff/Inertgas-Gemischen setzt man im allgemeinen mindestens 1 Mol Wasserstoff pro Mol Halogen im eingesetzten halogenierten m-Kresol der Formel (I) ein.

20 Der Katalysator wird im allgemeinen hergestellt durch Aufbringen von Palladium- und/oder Platinsalzen und gegebenenfalls Kupfersalzen auf Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial. Bei den Salzen kann es sich beispielsweise um PdCl_2 , PtCl_2 , PtCl_4 , CuCl oder CuCl_2 handeln. Bei den Trägermaterialien handelt es sich um übliche, vorzugsweise teilchenförmige Al_2O_3 - oder TiO_2 -Typen, wie sie für die Herstellung von Trägerkatalysatoren üblich sind. Die Teilchen können verschiedene
25 Raumformen aufweisen, vorzugsweise sind sie von kugelförmiger Gestalt. Bevorzugt sind Katalysatoren, die aus Palladiumsalzen- und gegebenenfalls Kupfersalzen und Trägermaterialien mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 6 mm und einer BET-Oberfläche von mehr als 150 m^2/g hergestellt wurden.

Das Aufbringen der Salze auf die Trägermaterialien kann nach üblichen Methoden erfolgen, z.B. durch Auftränken einer Lösung der Salze und Trocknen oder Kalzinieren. Auf die Katalysatoren
30 können z.B. pro Liter 0,5 bis 100 g, vorzugsweise 1 bis 50 g Salze aufgebracht worden sein. Die auf das Trägermaterial aufgetragenen Salze können gegebenenfalls vor oder während der erfindungsgemäßen Hydrodechlorierung reduziert werden.

Pro Liter Katalysator kann man beispielsweise pro Stunde 0,5 bis 5 Mol halogenierte meta-Kresole der Formel (I) über den Katalysator leiten. Vorzugsweise beträgt diese Menge 1 bis 3 Mol pro Stunde und Liter Katalysator. Man kann das erfindungsgemäße Verfahren gegebenenfalls auch diskontinuierlich durchführen, es wird jedoch vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

- 5 Bevorzugte Drucke für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche im Bereich 1 bis 5 bar. Der Druck und die Reaktionstemperatur werden vorzugsweise so kombiniert, dass die eingesetzten halogenierten meta-Kresole der Formel (I) gasförmig mit dem Katalysator in Kontakt kommen.

- Das Reaktionsgemisch, das den Reaktor verlässt, kann beispielsweise so verwendet werden, dass man es gegebenenfalls abkühlt und erneut einer Halogenierungsreaktion, bevorzugt Chlorierungsreaktion, 10 zuführt. Wenn man in das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise ein Gemisch einsetzt, das aus dem Reaktionsgemisch einer Chlor-m-Kresol-Herstellung als unerwünschtes Nebenprodukt z.B. destillativ abgetrennt wurde, so erhält man ein Hydrodehalogenierungsgemisch, das im erfindungsgemäßen Verfahren hauptsächlich aus m-Kresol besteht. Das Reaktionsgemisch kann dann ohne weitere Aufarbeitung direkt wieder in den Chlorierungsprozeß eingesetzt werden.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es bei technisch vorteilhaften tiefen Temperaturen mit guten Umsätzen und Selektivitäten bei gegebenenfalls hohen Gasdurchsätzen und damit leicht zu kontrollierenden Reaktionstemperaturen halogenierte meta-Kresole zu hydrodehalogenieren. Im Hinblick auf den eingangs geschilderten Stand der Technik ist es besonders überraschend, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren die Bildung von Cyclohexanderivaten gar nicht beobachtet wird.

- 20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne als Einschränkung verstanden zu werden.

Katalysator A

Hierbei handelt es sich um Aluminiumoxid-Kugeln (mittlerer Durchmesser 3 mm), die 0,75% Pd enthalten

Katalysator B

- 5 Gegenbeispiel: Raney-Ni-Tabletten

Katalysator C

10 g Pd / 1 NORIT ®A-Kohle-Extrudat

Katalysator D

Analog Katalysator A mit zusätzlich 0,25% Cu!

10 **Beispiel 1**

- In einem Reaktionsrohr von 1400 mm Länge und einem Innendurchmesser von 30 mm wurden 100 g des Katalysators A zwischen zwei Schüttungen aus Quarzbruch-Partikeln (mittlere Größe 3 mm) eingebracht und auf 180°C erhitzt. Anschließend wurde von oben kontinuierlich 30 g Rohgemisch und 5 l Wasserstoff pro Stunde über den Katalysator geleitet. Am Ende des Reaktionsrohres wurde
- 15 das Reaktionsgemisch in einem Abscheider abgekühlt, kondensiert und aufgefangen. Die Zusammensetzung des Roh- bzw. Reaktionsgemisches ist aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle1

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	94,70	1,28	0,53	0,52

20 **Beispiele 2**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden statt Katalysator A jetzt Katalysator B verwendet. Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 250 Stunden durchgeführt, wobei sich die

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (siehe nachfolgende Tabelle 2) praktisch unwesentlich änderte.

Tabelle 2

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	19,16	2,60	49,49	26,33

5 **Beispiel 3**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde Katalysator C eingesetzt:

Hier ist eine deutliche Desaktivierung zu erkennen:

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	80,18	3,87	4,45	9,03
Produkt nach 48 h	45,54	3,65	26,64	23,20

Beispiel 4

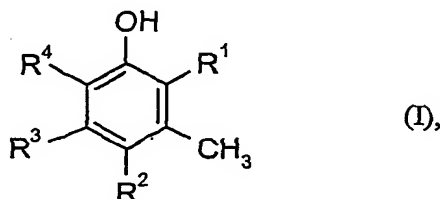
- 10 Beispiel 4 wurde wie Beispiel 1 gefahren, jedoch mit Katalysator D und der doppelten Menge an Einssatzsubstanz pro Zeiteinheit. Bis Versuchsende (einige Wochen) zeigte sich keinerlei Desaktivierung

- 6 -

Zusammensetzung	m-Kresol %	p-Kresol %	2-Cl-m-Kr. %	6-Cl-m-Kr. %
Rohgemisch	7,10	0,93	59,50	32,22
Produkt	60,07	3,29	14,24	21,91

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrodehalogenierung von halogenierten meta-Kresolen der Formel (I)



in der die Reste R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Halogen stehen, jedoch mindestens einer dieser Reste für Halogen steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C zusammen mit Wasserstoff mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der hergestellt worden ist durch Aufbringen von einem oder mehreren Salzen von Palladium und/oder Platin und gegebenenfalls von Kupfersalzen auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man halogenierte meta-Kresole der Formel (I) einsetzt, bei der mindestens zwei der Reste R^1 bis R^4 für Chlor stehen.

3. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man es bei 150 bis 250°C durchführt.

4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Mol Halogen im eingesetzten halogenierten meta-Kresol 0,5 bis 50 Mol Wasserstoff einsetzt.

5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wasserstoff im Gemisch mit einem inerten Gas einsetzt.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt worden ist durch Aufbringen von $PdCl_2$, $PtCl_2$ und/oder $PtCl_4$ auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial.

7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt worden ist durch Aufbringen von $PdCl_2$, $PtCl_2$ und/oder $PtCl_4$ auf ein Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterial und zusätzliches Aufbringen von $CuCl$ oder $CuCl_2$.

- 8 -

8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator hergestellt worden ist durch Aufbringen von einer Gesamtmenge von 0,5 bis 100 g von einem oder mehreren Salzen von Palladium und/oder Platin und gegebenenfalls von Kupfersalzen auf einen Liter eines Aluminiumoxid- oder Titandioxid-Trägermaterials
- 5 9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man es bei Drucken im Bereich 1 bis 5 bar und in der Gasphase durchführt.
10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach der Hydrodehalogenierungsreaktion vorliegende Produktgemisch anschließend einer Chlorierungsreaktion zuführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C37/00 C07C39/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 480 140 A (LESTON ET AL) 30 October 1984 (1984-10-30) column 2, line 34 - line 60 column 3, line 46 - column 4, line 18 column 6, line 29 - line 40	1-6, 8-10
A	US 2 765 335 A (ICI) 2 October 1956 (1956-10-02) column 1, line 34 - line 59 column 2, line 4 - line 20	1
A	DE 25 12 509 A1 (BAYER AG) 30 September 1976 (1976-09-30) page 1 page 6, paragraph 3	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2005

Date of mailing of the international search report

13/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013877

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>P. N. PANDEY ET AL.: "Palladium-Catalyzed Hydrodehalogenation of Haloaromatic Compounds" SYNTHESIS., vol. 10, 1982, pages 876-878, XP002322814 GEORG THIEME VERLAG. STUTTGART., DE the whole document</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4480140	A	30-10-1984	NONE
US 2765335	A		NONE
DE 2512509	A1	30-09-1976	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013877

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C37/00 C07C39/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 480 140 A (LESTON ET AL) 30. Oktober 1984 (1984-10-30) Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 60 Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 18 Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 40	1-6,8-10
A	US 2 765 335 A (ICI) 2. Oktober 1956 (1956-10-02) Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 59 Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 20	1
A	DE 25 12 509 A1 (BAYER AG) 30. September 1976 (1976-09-30) Seite 1 Seite 6, Absatz 3	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013877

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>P. N. PANDEY ET AL.: "Palladium-Catalyzed Hydrodehalogenation of Haloaromatic Compounds" SYNTHESIS., Bd. 10, 1982, Seiten 876-878, XP002322814 GEORG THIEME VERLAG. STUTTGART., DE das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013877

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4480140	A	30-10-1984	KEINE	
US 2765335	A		KEINE	
DE 2512509	A1	30-09-1976	KEINE	